



①⑨

CH PATENTSCHRIFT A5

①①

568 250

s

- ②① Gesuchsnummer: 9610/71
⑥① Zusatz zu:
⑥② Teilgesuch von:
②② Anmeldungsdatum: 30. 6. 1971, 17¹/₂ h
③③ ③② ③① Priorität:

Patent erteilt: 15. 9. 1975

- ④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 31. 10. 1975

- ⑤④ Titel: **Elektronenleitendes Glas und dessen Verwendung**

- ⑦③ Inhaber: Boris Petrovich Nikolsky, Mikhail Mikhailovich Shults, Alexandr Moiseevich Pisarevsky, Anatoly Alexandrovich Beljustin, Sofia Konstantinovna Bolkhontseva, Leningrad, Vladimir Alexandrovich Dolidze, Valentina Mikhailovna Tarasova, Julia Mikhailovna Karachentseva und Liana Iosifovna Dolmazova, Tbilisi (UdSSR)

- ⑦④ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich

- ⑦② Erfinder: Boris Petrovich Nikolsky, Mikhail Mikhailovich Shults, Alexandr Moiseevich Pisarevsky, Anatoly Alexandrovich Beljustin, Sofia Konstantinovna Bolkhontseva, Leningrad, Vladimir Alexandrovich Dolidze, Valentina Mikhailovna Tarasova, Julia Mikhailovna Karachentseva und Liana Iosifovna Dolmazova, Tbilisi (UdSSR)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektronenleitendes Glas und dessen Verwendung für ein Fühlelement einer Glaselektrode. Die genannten Elektroden finden eine breite Verwendung bei den Gebern von stetig wirkenden Überwachungs- und Regelungssystemen für technologische Prozesse in der chemischen, Zellstoff- und Papier-, Textil-, Arzneimittelindustrie und in der Hydrometallurgie.

Die genannten Elektroden stellen ein hohles Glasröhrchen mit Stromableitung dar, an dessen einem Ende ein Fühlelement angelötet ist.

Weitbekannt ist eine Ausführung des Fühlelementes aus Glas auf Lithiumsilikat- und Natriumalumosilikatbasis, das eine Ionenleitung aufweist. Derartige Fühlelemente gestatten es aber nicht, das Oxydationspotential (eH) vom Kontrollmedium zu messen.

Üblicherweise wird das Fühlelement zum Messen des Oxydationspotentials aus einem Edelmetall, zum Beispiel aus Gold, Platin, hergestellt.

Ausser den beträchtlichen Kosten weisen aber die Elektroden mit derartigen Fühlelementen zusätzlich noch folgende Nachteile auf:

Die Fühlelemente aus Edelmetallen werden durch Katalysatorgifte (beispielsweise durch H_2S und andere Schwefelverbindungen) vergiftet. Das Vorhandensein eines gasförmigen Sauer- oder Wasserstoffes im Kontrollmedium beeinflusst das Elektrodenpotential, wodurch die Messgenauigkeit herabgesetzt wird. Darüber hinaus können die Edelmetalle die Zerlegung einiger Redoxsysteme (beispielsweise von Wasserstoffperoxyd) katalysieren.

Bedeutend billiger sind die Elektroden mit einem Fühlelement aus kohlenstoffhaltigen Materialien. Sie gewährleisten aber keine hohe Messgenauigkeit des Oxydations-

potentials bei, in bezug auf die Oxydation-Reduktion, ein kleines Pufferungsvermögen aufweisenden Redoxsystemen.

Das zur Zeit bekannte Alkalisilikatglas ist lediglich bei einer sehr hohen Konzentration von Eisenoxyd elektronenleitend, was die chemische Beständigkeit beeinträchtigt. Darüber hinaus ist die Messung des Oxydationspotentials mit einem solchen Fühlelement nur in einem äusserst begrenzten Konzentrationsbereich der Redoxsysteme möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein elektronenleitendes Glas zu schaffen, das chemisch beständig ist und es gestattet, den Messbereich für die Konzentration der Redoxsysteme zu erweitern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass ein elektronenleitendes Glas 45–65 Gew. % SiO_2 ; 25 bis 50 Gew. % Fe_2O_3 ; 4–15 Gew. % Na_2O ; und 2–10 Gew. % Li_2O enthält.

Das Vorhandensein einer derart bedeutenden Eisenmenge sichert bei Verwendung dieses Glases als Fühlelement hohe Austauschströme an der Grenze der Glas-Lösung. Zur selben Zeit unterdrückt die Gegenwart von zwei alkalischen Oxyden die Ionenleitung und gewährleistet gute Betriebseigenschaften und eine hohe chemische Beständigkeit.

Die Erfindung soll nachstehend anhand einer Beschreibung von Beispielen sowie anhand der beiliegenden Zeichnung, die eine Glaselektrode darstellt, näher erläutert werden.

Das vorgeschlagene Glas wird aus chemisch reinen pulverförmigen, vorher bis zum beständigen Gewicht ausgetrockneten Oxyden synthetisiert.

In der nachfolgend angeführten Tabelle sind in Gewichtsprozenten die Mengen der zur Herstellung eines elektronenleitenden Glases notwendigen Komponenten angegeben.

Oxyde	Beispiel Nr.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Li_2O	4	4	2	2	10	3	2	6
Na_2O	7	4	15	4	4	4	8	4
Fe_2O_3	39	37	38	33	40	50	42	25
SiO_2	50	55	45	61	46	43	48	65

Die Synthese von Glas wird folgenderweise durchgeführt:

Der Tiegel mit einem sorgfältig vermischten Gemengesatz wird in einen vorher auf $1100^\circ C$ erhitzten Ofen eingesetzt. In vier Stunden wird die Temperatur im Ofen auf $1350^\circ C$ erhöht, und bei dieser Temperatur wird die Glasmasse im Laufe von anderthalb Stunden gelagert. Während der Schmelzung wird die Schmelze periodisch durchgemischt, und nach der Schmelzung wird das Glas in eine Form gegossen.

Aus diesem Glas wird im folgenden das Fühlelement einer in der Zeichnung dargestellten Elektrode hergestellt.

Das auf die beschriebene Weise erhaltene Glas wird in der Flamme eines Brenners verschmolzen, auf das Ende eines Glasröhrchens 1 übertragen, sorgfältig durchwärmt und bis zur Ausbildung einer Kugel geblasen.

Vor der Ausfüllung des Hohlraumes des Röhrchens 1 wird von der Aussen- und Innenfläche der als Fühlelement dienenden Kugel eine dünne Glasschicht entfernt, deren Zusammensetzung und Struktur sich bei der Anlotung des Fühlelementes an das Röhrchen geändert haben.

Die Elektrode zum Messen des Oxydationspotentials stellt ein Röhrchen dar, an dessen einem Ende ein Fühlelement 2 aus Glas der genannten Zusammensetzung angelötet ist. Der Hohlraum des Röhrchens 1 wird mit einem elektrisch leitenden Werkstoff 3 gefüllt, in dem ein Stromleiter 4 untergebracht ist. Der obere Teil des Röhrchens ist mit einer Kappe 5 verschlossen.

Eine Elektrode mit dem Fühlelement aus dem beschriebenen Glas gestattet es, das Oxydationspotential in den Grenzen von -200 bis $+1200$ mV in einem Messbereich von 3 bis 9 (pH) zu messen.

Die Elektrode arbeitet in einem Temperaturbereich von 0 bis $90^\circ C$. Der elektrische Widerstand beträgt $\leq 1 \Omega$.

Zum Vorteil des vorgeschlagenen Glases zählt auch der Umstand, dass das Vorhandensein eines Katalysatorgiftes in der Lösung sich keinesfalls auf die Geschwindigkeit des Elektronenaustausches zwischen dem Glas und der Lösung auswirkt.

PATENTANSPRÜCHE

I. Elektronenleitendes Glas, das aus SiO_2 , Fe_2O_3 , Li_2O , Na_2O besteht, dadurch gekennzeichnet, dass die genannten Komponenten in folgenden Mengen in Gewichtsprozent: SiO_2 45 bis 65; Fe_2O_3 25 bis 50; Na_2O 4 bis 15; Li_2O 2 bis 10 vorhanden sind.

II. Verwendung des Glases nach Patentanspruch I für ein Fühlelement einer Glaselektrode zum Messen des Oxydationspotentials von flüssigen Medien, die ein Röhrchen aus einem hochhohmigen Glas darstellt, in dessen Hohlraum ein mit dem an das Ende des Röhrchens angeschlossenen Fühlelement in Kontakt stehender Stromleiter befestigt ist.

UNTERANSPRÜCHE

1. Glas nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass es aus 55 Gew. % SiO_2 ; 37 Gew. % Fe_2O_3 ; 4 Gew. % Na_2O ; 4 Gew. % Li_2O besteht.

2. Glas nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass es aus 50 Gew. % SiO_2 ; 39 Gew. % Fe_2O_3 , 7 Gew. % Na_2O ; 4 Gew. % Li_2O besteht.

Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patentes massgebend ist.

